

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of :  
Noriyuki KOHARA et al. :  
Serial No. NEW : **Attn: APPLICATION BRANCH**  
Filed July 11, 2003 : **Attorney Docket No. 2003-0931A**  
**DISCOLORATION INHIBITOR**  
**FOR METALS** :

**CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

THE COMMISSIONER IS AUTHORIZED  
TO CHARGE ANY DEFICIENCY IN THE  
FEE FOR THIS PAPER TO DEPOSIT  
ACCOUNT NO. 23-0975.


Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim the date of priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 2002-203792, filed July 12, 2002, as acknowledged in the Declaration of this application.

A certified copy of said Japanese Patent Application is submitted herewith.

Respectfully submitted,

Noriyuki KOHARA et al.

By:   
Michael R. Davis  
Registration No. 25,134  
Attorney for Applicants

MRD/pth  
Washington, D.C. 20006-1021  
Telephone (202) 721-8200  
Facsimile (202) 721-8250  
July 11, 2003

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 7月12日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-203792

[ ST.10/C ]:

[ JP2002-203792 ]

出 願 人

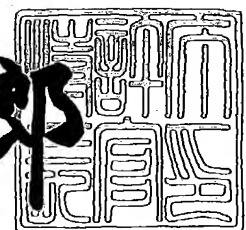
Applicant(s):

日本エクスラン工業株式会社

2003年 5月27日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3039266

【書類名】 特許願  
【整理番号】 30242  
【提出日】 平成14年 7月12日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 G10G 7/00  
【発明の名称】 金属の変色防止材  
【請求項の数】 5  
【発明者】

【住所又は居所】 岡山県岡山市金岡東町3丁目3番1号 日本エクスラン  
工業株式会社 西大寺工場内

【氏名】 小原 則行

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県岡山市金岡東町3丁目3番1号 日本エクスラン  
工業株式会社 西大寺工場内

【氏名】 鶴海 英幸

【特許出願人】

【識別番号】 000004053

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

【氏名又は名称】 日本エクスラン工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100067828

【弁理士】

【氏名又は名称】 小谷 悦司

【選任した代理人】

【識別番号】 100075409

【弁理士】

【氏名又は名称】 植木 久一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012472

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属の変色防止材

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 架橋構造を有すると共に、分子中にカルボキシル基を有する繊維を含み、該カルボキシル基の少なくとも一部はアルカリ金属、アルカリ土類金属またはアンモニアの塩として存在し、且つ、硫黄含有化合物との反応性を有する水に難溶性の金属及び／又は金属化合物の微粒子が分散していることを特徴とする金属の変色防止材。

【請求項 2】 前記水に難溶性の金属及び／又は金属化合物が、A g, C u, Z n, M n, F e よりなる群から選択される金属及び金属化合物の少なくとも 1 種である請求項 1 に記載の変色防止材。

【請求項 3】 前記水に難溶性の金属及び／又は金属化合物が、前記繊維に 0. 1 質量%以上含まれている請求項 1 または 2 に記載の変色防止材。

【請求項 4】 前記繊維が、架橋アクリル系繊維を基本骨格とし、該繊維分子内の官能基の少なくとも一部が加水分解され、その少なくとも一部がカルボキシル基の塩として存在するものである請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の変色防止材。

【請求項 5】 綿状、不織布状、織物状、もしくは編物状に加工されている請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の変色防止材。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は金属の変色防止材に関し、例えば、銀、銅、ニッケル、クロムなどの金属もしくはそれらの合金などの各種金属製品を展示したり保管する際に、該金属製品が、特に、硫黄酸化物（S O x）やメルカプタン、硫化水素の如き硫黄含有ガスによって変色するのを可及的に防止することのできる金属の変色防止材に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来技術】

例えば、銀や銅、ニッケル、クロム等の金属材で作製されたネックレス、ペンダント、指輪、カフス、ネクタイピンなどの装飾品；フルート、サクソ、トランペットなどの楽器類；シェーカー、カップ、フォーク、スプーン、ナイフなどの食器やその付属品；一輪挿しや各種置物などの室内装飾品などは、通常、酸化などに耐える優れた耐食性を有しているが、金や白金などに比べると必ずしも十分な耐久性を有しているわけではなく、特に大気雰囲気中に存在する酸素や微量存在する硫黄含有化合物（ $\text{SO}_x$ 、亜硫酸ガス、メルカプタン、硫化水素ガスなど）によって侵され、表面が曇ったり黒色や緑色などに変色することが知られている。

## 【0003】

そこで、こうした曇りや変色を防止するため、それらの金属製品を脱湿剤や酸素吸収剤と共にガスバリア性の密封容器に収容して保管する方法が提案されている（例えば、特開平8-38883号、同9-272568号公報など）。

## 【0004】

ところがこれらの方法では、厳重な防錆管理を行うことによって保管もしくは輸送時の変色などは十分に防止できるが、一旦開封してショーウィンド等に展示したり、これを購入した一般消費者が持ち帰ってジュエリーボックスや収納棚などに保管する際に、上記の様な厳重な防錆管理を行うことは現実的に不可能であり、大抵の場合は大気雰囲気中に曝された状態で展示乃至保管される。そのため、大気雰囲気に曝された当該金属製品は、特に多湿条件下で酸化を受け易く、或いは大気中に微量存在する硫黄含有化合物に侵されて光沢を失ったり変色する。

## 【0005】

そこで、こうした問題を回避するための手段として例えば特開平8-224434号公報には、羊毛繊維の細胞膜複合体内にチオール銅錯体を含有せしめた繊維と吸収性繊維を混紡してなり、水の共存下で硫黄含有化合物の有害気体に対して吸着機能を発揮する複合繊維材を、上記金属類が展示されるショーウィンドや収納ケース内に配置し、有害気体を吸着除去することによって金属製品の曇りや変色を抑制する方法が開示されている。

## 【0006】

ところがこれらの方法では、チオール銅錯体による硫黄含有化合物の吸着除去効果を有効に活かすため、当該複合繊維材と共に常時適量の水を共存させておく必要があり、そのためショーウインドやケース内を多湿状態に保たねばならないため、湿潤雰囲気ですべて酸化劣化が増進されるといった問題も生じてくる。そのため現実には、必ずしも満足のいく変色防止効果が得られるとは限らない。

## 【0007】

他方、本発明者らはかねてより機能性繊維の開発を期して研究を行っており、その研究の一環として先に特開平9-241967号に開示の技術を提案した。この発明は、イオン交換またはイオン配位可能な極性基を分子中に有し且つ架橋構造を有する繊維中に、水に難溶性の金属または難溶性金属塩の微粒子を分散させることによって硫化水素やアンモニア等に対する消臭機能を与えたもので、新しいタイプの消臭性繊維として優れた性能を発揮する。しかしこの繊維は、近年における生活様式の変化や居住空間の高気密化などに対応して快適環境を保全するため、消臭機能に主眼を置いてなされたもので、本発明が意図するような「金属製品の変色防止」といった機能は全く認識されていない。

## 【0008】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記の様な事情に着目してなされたものであって、その目的は、前掲の特開平8-224434号公報に開示されている如く、水分の積極的な補給といった操作を要することなく、金属製品に対して優れた変色防止効果を長期的に持続し得るような変色防止材を提供することにある。

## 【0009】

## 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決することのできた本発明に係る金属の変色防止材とは、架橋構造を有すると共に分子中にカルボキシル基を有する繊維を含み、該カルボキシル基の少なくとも一部はアルカリ金属、アルカリ土類金属またはアンモニアの塩として存在し、且つ、硫黄含有化合物との反応性を有する水に難溶性の金属及び／又は金属化合物の微粒子が分散しているところに要旨が存在する。

## 【0010】

本発明の変色防止材における前記金属及び／又は金属化合物として特に好ましいのは、Ag, Cu, Zn, Mn, Feよりなる群から選択される金属及び／又は金属化合物の少なくとも1種であり、これらの微粒子が、上記繊維中に好ましくは0.1質量%以上微分散したものは、雰囲気中に含まれる硫黄含有化合物に対して優れた吸収・捕捉能を示し、高レベルの変色防止効果を発揮するので特に好ましい。

## 【0011】

また上記繊維として特に好ましいのは、架橋アクリル系繊維を基本骨格とし、該繊維分子中の官能基、例えばニトリル基やエステル基などの少なくとも一部が加水分解されることによってカルボキシル基となり、更にその少なくとも一部がカルボキシル基の塩、特に好ましくはアルカリ金属塩として存在するものは、該アルカリ金属塩の有する吸湿・保湿作用と相俟って、一層優れた変色防止効果を発揮するので好ましい。

## 【0012】

そして本発明に係る繊維状の変色防止材は、単独もしくは他の任意の繊維材と混紡もしくは混織して、綿状、不織布状、織物状または編物状に加工することで、用途に応じた任意の形状のものとして実用化できる。

## 【0013】

## 【発明の実施の形態】

本発明に係る金属の変色防止材は、上記の如く架橋構造を有すると共に分子中にカルボキシル基を有する繊維を含み、該カルボキシル基の少なくとも一部はアルカリ金属、アルカリ土類金属またはアンモニアの塩として存在すると共に、内部に、硫黄含有化合物との反応性を有する水に難溶性の金属及び／又は金属化合物の微粒子が分散しているところに特徴を有している。

## 【0014】

該変色防止材によって銀などの金属の変色が防止される機構については、現在のところ必ずしも明確にされたわけではないが、架橋繊維中に微分散している前記金属及び／又は金属化合物が、当該繊維分子中に含まれるカルボキシル基の塩に由来する吸湿乃至保湿作用と相俟って、雰囲気中に含まれるSO<sub>x</sub>や硫化水素



、メルカプタン等の硫黄含有化合物を捕捉し、これら硫黄含有化合物に起因する金属の曇りや変色を防止するものと考えている。

## 【0015】

本発明に係る変色防止材の基本骨格となる繊維としては、架橋構造を有すると共に繊維分子中にカルボキシル基を有するものであれば制限なく使用できるが、生産性や骨格繊維としての強度特性、量産性、コストなどを考慮して最も好ましいのは、任意の方法で架橋構造を与えたアクリル系繊維、中でも、アクリロニトリル系繊維やアクリル酸エステル系繊維を部分加水分解することによってカルボキシル基を導入した繊維である。

## 【0016】

該繊維に与えられる架橋構造は、カルボキシル基が導入された状態で繊維として適度の強度を確保しつつ、水に溶解することがなく、しかも、当該繊維に、後述するような方法で難溶性の金属及び／又は金属化合物を含有させる際に、物理的、化学的に劣化しない物理的特性を与えるためであり、共有結合による架橋、イオン架橋、キレート架橋などが全て包含される。架橋を導入する方法についても特に制限されないが、繊維状に加工することの必要上、好ましくは架橋導入前の状態で常法により紡糸・延伸などで繊維状に加工した後に架橋を導入することが望ましい。

## 【0017】

尚、繊維素材としてアクリロニトリル系重合体を使用し、これにヒドラジン等による架橋構造を導入したものは、繊維特性が良好であるばかりでなく、後述する様な方法で難溶性の金属及び／又は金属化合物よりなる微粒子の含有量を容易に高めることができ、耐熱性も良好でコスト的にも廉価に得ることができるので、実用性の高いものとして推奨される。

## 【0018】

架橋構造を有する該繊維は、当該繊維に吸湿性や保湿性を与えるため、カルボキシル基の少なくとも一部がアルカリ金属やアルカリ土類金属もしくはアンモニア等の塩として存在することが必要であり、特にナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属塩として存在するものは、少ない金属塩の置換量で繊維に高い吸湿・

保湿性を与えることができるので好ましい。

【0019】

カルボキシル基の導入は、アクリロニトリル系繊維やアクリル酸エステル系繊維の場合、通常は繊維状に加工し架橋を導入した後でニトリル基や酸エステル基を加水分解することによって行うことができる。カルボキシル基の導入量は、繊維に与える吸湿性や保湿性の程度に応じて、また、後述するアルカリ金属などの塩の導入量も考慮して任意に決めればよいが、好ましいのは、カルボキシル基として繊維1g当たり1～10ミリモル、より好ましくは3～10ミリモルの範囲であり、また該カルボキシル基の少なくとも60モル%以上、より好ましくは80モル%以上が前記アルカリ金属などで中和されていることが望ましい。

【0020】

カルボキシル基を有する該繊維に含有させる金属及び／又は金属化合物としては、硫黄含有化合物との反応性を有し且つ水に難溶性であるものが全て使用可能であるが、中でも特に好ましいのは銀、銅、亜鉛、マンガン、鉄、ニッケル、アルミニウム、錫、モリブデン、マグネシウムなどの金属、或いはこれらの酸化物、水酸化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩、塩素酸塩、臭素酸塩、ヨウ素酸塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、チオシアン酸塩、ピロリン酸塩、ポリリン酸塩、珪酸塩、アルミン酸塩、タングステン酸塩、バナジン酸塩、モリブデン酸塩、アンチモン酸塩、安息香酸塩、ジカルボン酸塩などが例示され、これらは単独で使用し得る他、必要により2種以上を適宜組合せて使用できる。

【0021】

これら金属及び／又は金属化合物よりなる微粒子の大きさは特に制限されないが、硫黄化合物に対する捕捉能を高めて金属変色防止作用をより有効に発揮させるには、できるだけ小さくて表面積の大きいものが好ましく、1 $\mu$ m以下のサブミクロンオーダー以下のものが特に好ましい。

【0022】

これら金属及び／又は金属化合物の微粒子を含有する繊維の形態としては、硫黄化合物の捕捉能を高め金属変色防止機能をより一層向上させる上では、単位重

量当たりの表面積を極力大きくし、繊維内部の金属及び／又は金属化合物も有効に活用するという意味から、多孔質繊維であることが望ましく、特に、1  $\mu$ m 程度以下の細孔を有し、それらが連通して繊維表面にまで連続している多孔質繊維が好ましい。

【 0 0 2 3 】

本発明の変色防止材は、前述した如く、架橋構造を有する繊維に水に難溶性の金属及び／又は金属化合物を含有せしめたもので、その製法としては、

(1) 繊維を構成する重合体に金属及び／又は金属化合物を混合し紡糸して繊維状に加工する方法、

(2) バインダーを用いて繊維の表面に金属及び／又は金属化合物を固着させる方法、

(3) 繊維分子内のカルボキシル基に前記金属を結合させた後、化学反応によって該金属をカルボキシル基から離脱させると共に、当該金属及び／又は金属化合物を生成させて繊維に沈着させる方法、  
等を採用できる。

【 0 0 2 4 】

これらの方法の中でも特に好ましいのは上記(3)の方法であるので、この方法を採用し架橋アクリル系繊維に銀（または銅）化合物を含有させる場合を例にとって具体的に説明する。

【 0 0 2 5 】

架橋アクリル系繊維は公知の方法によって製造できる。例えばアクリル系繊維を、ヒドラジン系化合物などによって架橋導入処理を行う。この架橋導入処理によって当該繊維はもはや水や一般的な溶剤には溶解しないものとなるので、紡糸の如き繊維状への加工は該架橋導入処理の前に行っておく必要がある。

【 0 0 2 6 】

次いで、該架橋アクリル系繊維を酸またはアルカリで加水分解すると、架橋アクリル繊維分子中のニトリル基や酸エステル基は加水分解され、酸で処理した場合はH型のカルボキシル基が生成し、アルカリで処理した場合はアルカリ金属塩型のカルボキシル基が生成する。加水分解を進めるにつれて生成するカルボキシ

ル基の量は増大するが、次工程で銀や銅あるいはそれらの化合物の含有量を効率よく高めるには、カルボキシル基としての生成量で $1 \sim 10 \text{ mmol/g}$ 、好ましくは $3 \sim 10 \text{ mmol/g}$ 、より好ましくは $3 \sim 8 \text{ mmol/g}$ 程度を確保することが望ましい。ちなみに、 $1 \text{ mmol/g}$ 程度未満では、十分な量の銀（または銅）化合物を含有できなくなる恐れがあり、逆に $10 \text{ mmol/g}$ を超えて過度にカルボキシル化し過ぎると、繊維物性が悪くなる恐れが生じてくる。

## 【0027】

かくしてカルボキシル基またはその金属塩が導入された架橋アクリル系繊維を、銀または銅イオン水溶液で処理することにより、繊維分子中のカルボキシル基に銀（または銅）を結合させる。

## 【0028】

そして、金属銀や金属銅を含有せしめた架橋アクリル系繊維（すなわち、変色防止材）を製造する場合は、カルボキシル基に結合した銀（または銅）を還元することによって得ることができる。銀（または銅）の化合物を含む架橋アクリル系繊維を製造する場合は、銀（または銅）と結合して難溶性の化合物を析出する化合物を含む水溶液で処理することによって得ることができる。

## 【0029】

このとき採用される還元法としては、金属イオンを金属に還元し得る方法であれば特に制限されず、例えば、金属イオンに電子を与える化合物、具体的には水素化ホウ素ナトリウム、ヒドラジン、ホルムアルデヒド、アルデヒド基を有する化合物、硫酸ヒドラジン、青酸およびその塩、次亜硫酸およびその塩、チオ硫酸、過酸化水素、ロッシェル塩、次亜リン酸やその塩などの還元剤を用いて水溶液中で還元する方法；水素や一酸化炭素などの還元性雰囲気中で熱処理する方法；光照射による方法、あるいはこれらを適宜組合せた方法などを挙げることができる。

## 【0030】

なお水溶液中で還元反応を行うに当っては、反応系に水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウムなどの塩基性化合物、無機酸、有機酸などのpH調整剤；クエン酸ナトリウムなどのオキシカルボン酸化合物、ホウ酸や炭酸などの無機酸、有機

酸・無機酸のアルカリ塩などの緩衝剤；フッ化物などの促進剤；塩化物や臭素化物、硝酸塩などの安定剤；界面活性剤などを適宜含有させることも勿論有効である。

### 【0031】

銀（または銅）イオンと結合して難溶性の化合物を析出し得る化合物の種類も特に制限的でなく、それ自身が硫黄化合物と反応してその捕捉作用を発揮し得るものであればよく、例えば酸化物、水酸化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩、塩素酸塩、臭素酸塩、ヨウ素酸塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、チオシアン酸塩、ピロリン酸塩、ポリリン酸塩、珪酸塩、アルミン酸塩、タングステン酸塩、バナジン酸塩、モリブデン酸塩、アンチモン酸塩、安息香酸塩、ジカルボン酸塩などが含まれる。

### 【0032】

上記還元反応によって生成する銀（または銅）若しくはそれらの化合物は、上記還元反応で繊維分子中のカルボキシル基から金属イオンとして遊離すると同時に微細な不溶物として繊維分子の近傍に生成し沈着する。従って、これを水洗し乾燥すると、架橋構造の繊維分子の内部や外面に金属や金属化合物が極めて微細な粒状物として均一に沈着したものを得ることができる。すなわち、該架橋繊維中に沈着した状態で含まれる銀（または銅）もしくはその化合物は、非常に微細で大きな表面積（即ち、硫黄含有化合物との反応界面）を持った状態で架橋繊維中に存在しているので、該架橋繊維を硫黄化合物が存在する雰囲気中に曝すと、微細粒状の銀（または銅）若しくはそれらの化合物は速やかに該硫黄化合物と反応してこれを捕捉する。

### 【0033】

なお本発明者らが確認したところでは、上記金属及び／又は金属化合物による硫黄含有化合物捕捉作用は、繊維中に含まれるカルボン酸アルカリ塩の如き吸湿・保湿性官能基の共存によって初めて有効に発揮されることが分っており、該アルカリ塩などが共存しない場合は、本発明で意図するレベルの変色防止効果が有効に発揮されない。その理由は必ずしも明確にされたわけではないが、該アルカリ塩などの存在による吸湿・保湿によって硫黄含有化合物が吸着し、これが金属

及び／又は金属化合物と反応して安定に捕捉されるものと考えている。

【0034】

いずれにしても、吸湿・保湿性のカルボン酸塩と前記金属及び／又は金属化合物が共存する架橋構造の繊維を、銀製品などが陳列されるショーウィンドやディスプレイ、更には保管・収納容器などに装入しておけば、当該雰囲気中の硫黄化合物が速やかに捕捉除去され、銀製品などが硫黄化合物によって光沢を失ったり変色するといった現象を可及的に防止することが可能となる。

【0035】

本発明の金属変色防止材は上記の様な特徴を有しているが、その外觀形状については様々な形態を取ることができ、例えば紡績糸条、ヤーン（ラップヤーンを含む）、フィラメント、不織布、織物、編物、シート状、マット状、綿状、積層体など任意の形態で利用できる。また、上記変色防止機能を与えた架橋繊維を単独で使用し得る他、必要に応じて他の天然繊維や合成繊維、半合成繊維などと混合（混紡、混織を含む）して使用することも勿論可能である。但し、他の繊維と混合使用する場合にも、水に難溶性の金属や金属化合物が変色防止材の質量に対して0.1質量%以上含まれていることが望ましい。

【0036】

中でも、変色防止機能を有する上記架橋繊維を含む素材を適度の厚さの不織布シートやマット状に成形し、両面テープなどを貼付しておき、金属製品が展示もしくは保管される任意の場所に簡便に固定できる様にしておくことは、本発明を実用化する上で極めて有効である。

【0037】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適宜に変更して実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。なお、実施例で採用した評価法は下記の通りである。

【0038】

〔硫黄系ガスの吸着試験法〕

試料を幅5 cm×長さ5 cmにカットし、20℃、65%RH環境下で24時間以上放置することにより調湿、調湿する。検体としては銀板と銅板を使用し、各検体を幅2 cm×長さ2 cm×厚さ0.20 mmにカットし、乾燥機で105℃×1時間以上処理することにより、付着している水分を除去する。銀板としては、ニラコ株式会社製の「Ag-403384」、銅板としては、ニラコ株式会社製の「Cu-113381」を使用した。

## 【0039】

次に、テドラバック(容量：2リットル)に検体と試料、および20℃、65%RHに調整した3 ppmの $H_2S$ 含有ガスまたは $SO_2$ 含有ガスを含む変色性ガスを封入し、20℃、65%RHの環境下で放置する。24時間後、検体と吸着試料を素早く取り出しポリエチレン容器に移して密閉する。変色性ガスとしては、 $H_2S$ ガスと $SO_2$ ガスを空気で濃度調節して使用した。

## 【0040】

## [検体の硫黄付着量測定法]

光電子分光ESCA装置(アルバックファイ社製「PHI5800」)を使用し、銀板評価の場合はX線源としてMg-K $\alpha$ 線200Wを使用し、銅板評価の場合はAl-K $\alpha$ 線200Wを使用する。測定条件は、パスエネルギー；29.35 eV、分解能；0.125 eV/stepとし、[C] 1 s, [O] 1 s, [S] 2 p, [Ag] 3 d, [Cu] 2 pのスペクトルを測定し、C+O+S+Ag、またはC+O+S+Cuを100%としたときの各々元素の原子数比(%)を算出した。また、S原子数比(%)をAg原子数比(%)またはCu原子数比(%)で除して、検体がAgの場合はS/Agを求め、検体がCuの場合は、S/Cuを算出した。但し、Cu原子数比を算出する際には、CuOにおいて生じる電荷移動サテライトピークも含めて計算した。

## 【0041】

この測定では検体のS原子数比(%)が小さく、S/AgまたはS/Cuが小さいことが好ましく、試料が検体の変色防止材として寄与したことを示している。

## 【0042】

## 実施例 1

アクリロニトリル 90 質量%と酢酸ビニル 10 質量%とからなるアクリロニトリル系重合体 (30℃のジメチルホルムアミド中での極限粘度 $[\eta]$ : 1.2) 10 質量部を、48 質量%ロダンソーダ水溶液 90 質量部に溶解した紡糸原液を使用し、常法に従って紡糸・延伸 (全延伸倍率: 10 倍) した後、乾球/湿球 = 120℃/60℃の雰囲気下で乾燥および湿熱処理し、単繊維繊度 0.9 d t e x、38mmカットの原料繊維を得た。

## 【0043】

この原料繊維を、水加ヒドラジンの 20 質量%水溶液中で 98℃×5 時間架橋導入処理してから洗浄した。次いで、硝酸の 3 質量%水溶液中で 90℃×2 時間酸処理を行い、引き続いて苛性ソーダの 3 質量%水溶液中で 90℃×2 時間加水分解処理した後、純水で洗浄した。この処理により、繊維分子中に Na 型カルボキシル基が 5.5 mmol/g 導入された。上記工程を経た繊維に酸処理 (硝酸の 5%水溶液中で、60℃×0.5 時間処理) を施した後、水洗、油剤付与、脱水、乾燥を順次行うことにより、架橋アクリル系繊維 (繊維 1) を得た。

## 【0044】

得られた架橋アクリル系繊維 (繊維 1) を、硝酸水溶液で pH 1.5 に調整した 0.1 質量%硝酸銀水溶液中に浸漬し、70℃×30 分間イオン交換反応を行い、次いで脱水・洗浄・乾燥することによって銀イオン交換処理繊維を得、その後、苛性ソーダ水溶液で pH 12.5 に調整したアルカリ溶液を加えて 80℃で 30 分間処理した。

## 【0045】

この処理で、1.0 質量%の酸系微粒子が沈着した繊維状の変色防止材 (繊維 1) が得られた。尚、該変色防止材 (繊維 1) の金属含有量は、繊維を濃厚な硝酸、硫酸、過塩素酸の混合溶液で湿式分解した後、原子吸光法によって測定したものである。

## 【0046】

この繊維 1 を使用し、目付け 177 g/m<sup>2</sup> (20℃×65%RH 環境下) のニードルパンチ不織布を作成した。この不織布の硫黄含有ガス雰囲気中での金属



変色防止効果を調べた結果を表1に示す。

【0047】

比較例1

単繊維繊度0.9 d t e xで、38mm長さのポリエチレンテレフタレート短繊維から、目付け $177\text{ g/m}^2$  (20℃×65%RH環境下) のニードルパンチ不織布を作成し、該不織布を用いて前記と同様にして金属変色防止効果を調べ、結果を表1に併記した。

【0048】

【表1】

	検体	変色性ガス	原子数比(%)					S/Ag	S/Cu
			C	O	S	Ag	Cu		
実施例1	Ag	H <sub>2</sub> S	51.6	13.1	1.9	33.4	—	0.06	—
		SO <sub>2</sub>	55.5	13.4	0.9	30.2	—	0.03	—
	Cu	H <sub>2</sub> S	55.7	27.9	0.1	—	16.3	—	0.01
		SO <sub>2</sub>	67.1	24.7	0.5	—	7.7	—	0.06
比較例1	Ag	H <sub>2</sub> S	48.4	15.7	5.2	32.7	—	0.16	—
		SO <sub>2</sub>	53.9	14.1	1.4	30.6	—	0.05	—
	Cu	H <sub>2</sub> S	64.1	21.9	2.3	—	11.7	—	0.2
		SO <sub>2</sub>	54	34.3	1.4	—	10.3	—	0.14

【0049】

表1からも明らかな様に、実施例で得た本発明の金属変色防止材（不織布）は、比較例1の不織布に較べてAg検体およびCu検体のいずれについてもS原子数比が小さくなっている。現に、実施例1の金属変色防止材を存在させると、Ag検体、Cu検体ともに硫黄含有ガス雰囲気下でも変色することがなく、光沢も殆ど低下しなかった。

## 【 0 0 5 0 】

## 【発明の効果】

本発明は以上の様に構成されており、架橋構造を有し、且つ分子中に吸湿・保湿性のカルボン酸塩が導入された繊維に、硫黄含有ガスに対し捕捉作用を有する金属及び／又は金属化合物の微粉末を担持させることによって、金属製品の展示もしくは保管雰囲気中の硫黄成分を捕捉除去することができる。

## 【 0 0 5 1 】

従って、この変色防止材を、銀、銅、ニッケルなどの金属もしくはそれらの合金などの金属製品の展示、保管雰囲気中に該変色防止材を装入しておくことにより、当該金属製品が、特に、硫黄酸化物（ $\text{SO}_x$ ）やメルカプタン、硫化水素の如き硫黄含有ガスによって光沢を失ったり変色するのを可及的に防止することができ、例えば貴金属製の各種装飾品、楽器、食器などを展示、保管する際の品質劣化を可及的に防止することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 例えば、銀、銅、ニッケルなどの金属もしくはそれらの合金などの金属製品を展示したり保管する際に、該金属製品が、特に、硫黄酸化物（ $\text{SO}_x$ ）やメルカプタン、硫化水素の如き硫黄含有ガスによって変色するのを防止する金属の変色防止材を提供すること。

【解決手段】 架橋構造を有すると共に、分子中にカルボキシル基を有する繊維を含み、該カルボキシル基の少なくとも一部はアルカリ金属、アルカリ土類金属またはアンモニアの塩として存在し、且つ、硫黄含有化合物との反応性を有する水に難溶性の金属及び／又は金属化合物の微粒子が分散している金属の変色防止材を開示する。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004053]

1. 変更年月日 1990年 8月16日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

氏 名 日本エクスラン工業株式会社